Condensation von Cyanessigester

und

Pyrazolonderivaten

mit

Orthoameisenester und Ameisenester

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

vorgelegt von

H. STEINBERG

aus Poltawa (Russland).

DRESDEN

Buchdruckerei von Arthur Schönfeld

1896.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0031

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. E. von Meyer

in

steter Dankbarkeit

gewidmet.

Einleitung.

Die Reaktionsfähigkeit von organischen Körpern, die den Complex $\begin{matrix} CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \end{matrix}$ enthalten, hat eine lange Reihe bemerkenswerther Synthesen ermöglicht.

Man denke an die Einführung von Alkylen an Stelle von 1 oder 2 Atomen Wasserstoff in den Acetessigester oder Malonester, an die von Säureradicalen, an den Ersatz der 2 Methylen-Wasserstoffe durch zweiwerthige Complexe, z. B.: Benzyliden $(CH.\ C_6H_5)''$, Phenylhydrazon $(N.\ NHC_6H_5)''$ u. s. w.

Nach den neuesten Untersuchungen L. Claisen's *) können endlich durch Einwirkung von Ortho-Ameisenester auf Acetessigester oder Malonester, resp. auf Diketone die 2 Atome Wasserstoff des Methylens durch Aethoxymethylen $(CH\ OC_2.H_5)''$ ersetzt werden.

Die Frage lag nahe, ob der dem Malonester ähnlich reagirende Cyanessigester, sich in gleicher Weise wie jener,

*) Ber. 26,2719.

dem Ortho-Ameisenester gegenüber verhalten würde. Der Versuch führte in der That zu dem Aethoxymethylencyanessigester:

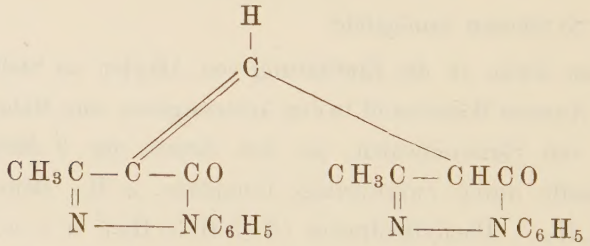
$$\begin{array}{l} C \equiv N \\ | \\ C = CHOC_2H_5 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$

dessen Untersuchung den ersten Theil der folgenden Erörterungen bildet.

Sodann wurden Pyrazolonderivate, die den Complex

$$\begin{array}{l} CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C \equiv \end{array}$$

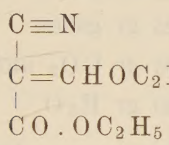
enthalten, der Einwirkung von Ortho-Ameisenester, sowie Ameisenester unterworfen. Hierbei ergab sich die unerwartete Thatsache, dass die Pyrazolone in ganz anderer Weise in Reaktion traten, insofern Methin — bis — pyrazolone gebildet werden.



Experimenteller Theil.

Cyanessigester und Orthoameisensauresaethyl.

Aethoxymethylencyanessigester und seine Derivate.



Mischt man gleiche Moleküle Cyanessigester und orthoameisensaures Aethyl mit etwas mehr als einem Molekül Essigsaureanhydrid, so tritt dabei keine Wärme auf. Erst wenn das Gemisch im Oelbade auf 120—130° C. während $1^1/_2$—2 Stunden erhitzt wird, vollzieht sich die Bildung des Produkts. Man hat beobachtet, dass kürzeres Erhitzen, als angegeben, die Ausbeute verringert. Nach dem Erkalten wird das Gemisch unter vermindertem Druck bei der Temperatur 130—140° C. von dem gebildeten Essigester, der Essigsäure und wenig Cyanessigester befreit. Die zurückgebliebene etwas gefärbte Flüssigkeit erstarrt binnen Kurzem im Exiccator zu einer Krystallmasse.

Um die Ausbeute zu vergrössern, wird das Destillat nochmals für sich auf die Temperatur 140—150° C. erhitzt und genau weiter so behandelt wie oben angegeben. Zweimaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und zuletzt aus Aether liefert auch aus den letzten Resten ein ganz reines Produkt.

Die Reaktion verlief gemäss folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} C\equiv N \\ | \\ C=H_2 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ | \\ H-C-OC_2H_5 \\ | \\ OC_2H_5 \end{array} + 2\,\begin{array}{l} CH_3CO\diagdown \\ CH_3CO\diagup \end{array}O =$$

$$= \begin{array}{l} C\equiv N \\ | \\ C=CHOC_2H_5 \\ | \\ CO\ OC_2H_5 \end{array} + 2\,CH_3CO.OC_2H_5 +$$

$$+ 2\,CH_3CO-OH$$

Analyse

0,2025 gr gaben:

0,4205 gr CO_2 und

0,1230 gr H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C % 56,80	56,62
H % 6,50	6,74

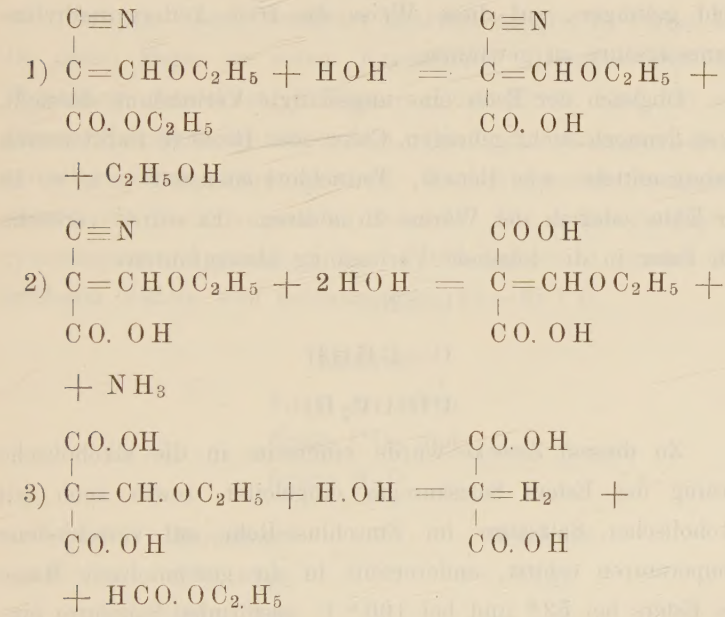
Stickstoffbestimmung:

0,1840 gr lieferten 13,3 ccm bei T. 12° C. und Bar. St. 760 mm

Berechnet:	Gefunden:
N % 8,28	8,58

Die Substanz erhält man am schönsten in schneeweissen Nadeln, wenn dieselbe zuerst aus absolutem Alkohol und zuletzt aus Aether oder Ligroin umkrystallisirt wird. Schmelzpunkt 52° C. Der Aethoxymethylencyanessigester ist in kalter concentrirter Salzsäure unlöslich, leichter löslich in heisser, aus welcher er sich beim Erkalten unverändert wieder ausscheidet. Der Ester löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure, woraus er durch Verdünnen mit Wasser gefällt wird. Selbst beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf circa 50 — 60° C. bleibt der Ester unverändert, während er bei Steigerung der Temperatur auf

80—100° C. unter lebhafter Kohlensäureentwickelung Zersetzung erleidet. Ist die Kohlensäureentwickelung beendet und wird die erkaltete Lösung mit Wasser verdünnt und ausgeäthert, so kann man nach Abdunsten des Aethers und Umkrystallisiren des Rückstandes die Malonsäure durch den bestimmten Schmelzpunkt und ihre Zersetzung in Kohlensäure und Essigsäure nachweisen. Die Zersetzung des Aethoxymethylencyanessigesters vollzieht sich nach folgender Gleichung:



In der schwefelsauren Lösung ist mittels Aetzkalis Ammoniak nachzuweisen. Erhitzt man andererseits den Aethoxymethylencyanessigester mit Barythydrat in wässeriger Lösung, so löst er sich unter Abspaltung von Ammoniak. Neutralisirt man nach Beendigung der Gasentwickelung mit verdünnter Schwefelsäure und filtrirt von dem gebildeten schwefelsauren Baryt ab, so wird dem Filtrate durch Ausäthern Malonsäure entzogen, welche

wie oben angegeben, nachweisbar ist. Die Zersetzung des Esters ist analog wie die obige.

Der Aethoxymethylencyanessigester ist leicht löslich in verdünnten Alkalien, Ammoniak, Alkohol, Aether, Petroläther, Ligroin, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Die alkoholische Lösung des Esters reagirt neutral. Beim Erhitzen des Esters mit Wasser im Einschluss-Rohr auf 120° C. findet Lösung statt, indem saure Reaktion eintritt. Trotzdem ist es nicht gelungen, auf diese Weise die freie Aethoxymethylencyanessigsäure zu gewinnen.

Obgleich der Ester eine ungesättigte Verbindung darstellt, ist es dennoch nicht gelungen, Chlor oder Brom in indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff u. s. w. in der Kälte oder in der Wärme zu addiren. Es wurde versucht, den Ester in die folgende Verbindung überzuführen:

$$\begin{array}{l} C \equiv N \\ | \\ C = CHOH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$

Zu diesem Zwecke wurde einerseits in die alkoholische Lösung des Esters Salzsäuregas eingeleitet, sowie auch mit alkoholischer Salzsäure im Einschluss-Rohr auf verschiedene Temperaturen erhitzt, andererseits in die geschmolzene Masse des Esters bei 52° und bei 100° C. gasförmige Salzsäure eingeleitet. Bei allen diesen Versuchen blieb der Aethoxymethylencyanessigester intakt. Beim Kochen des Esters mit Wasser findet offenbar Zersetzung statt, da sodann Alkohol nachweisbar ist. Beim Versetzen der wässrigen Lösung des Esters mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht Aldehyd, wohl secundär aus vorher abgespaltenem Alkohol. Die anderen bei dieser Operation entstehenden Zersetzungsprodukte sind nicht fassbar.

Aethoxymethylencyanessigsäure.

$$C \equiv N$$

$$C = C\,H\,O\,C_2\,H_5$$

$$|$$

$$C\,O.\,O\,H$$

Rührt man den Aethoxymethylencyanessigester mit wenig Wasser an und fügt dazu concentrirte Kalilauge (1 : 2) so löst sich der Ester unter Abspaltung von Alkohol und Wärmeentwickelung. Nach beendeter Reaktion erstarrt in kurzer Zeit die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Derselbe wird auf Thontellern getrocknet, in Wasser gelöst, filtrirt, und mit verdünnter Salzsäure das Salz zerlegt. Die in der wässrigen Lösung enthaltene Säure wird ausgeäthert. Nach Abdunsten des Aethers erstarrt die Säure langsam zu Rosetten. Die Aethoxymethylencyanessigsäure krystallisirt aus Petrol-Aether in prachtvollen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt: 65—67 ° C.

Analyse:

0,1441 gr. gaben:

0,2685 $C\,O_2$ und

0,0672 $H_2\,O$

Berechnet:	Gefunden:
C % 51,06	50,81
H % 4,96	5,18

Stickstoffbestimmung:

0,0741 gr. lieferten 6,8 ccm bei 23 ° C. und Bar. St. 756 mm

Berechnet:	Gefunden:
N % 9,92	10,28

Die Aethoxymethylencyanessigsäure ist ziemlich leicht löslich in Wasser, leichter in Ammoniak, verdünnten Alkalien,

sehr leicht in Alkohol, Aether, schwerer in Petroläther. Beim Versetzen der wässerigen Lösung der Säure mit Silbernitrat entsteht eine Fällung, die in Salpetersäure löslich ist.

Aethoxymethylencyanessigsaures Ammonium.

$$C-N$$
$$C=CHOC_2H_5$$
$$CO.ONH_4$$

Das Ammonsalz der Säure wird erhalten dadurch, dass man die Aethoxymethylencyanessigsäure in wenig Alkohol gelöst mit alkoholischem Ammoniak versetzt. Nach Abdunsten des Alkohols scheidet sich das Salz in Krystallaggregaten aus, die in Wasser leicht löslich sind. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen weissen Nadeln.

Stickstoffbestimmung:

0,1785 gr lieferten 28,7 ccm bei T. 24 und Bar. St. 758 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N % 17,72	17,95

Aethoxymethylencyanessigsaures Silber.

$$C\equiv N$$
$$C\quad CHOC_2H_5$$
$$CO.OAg.$$

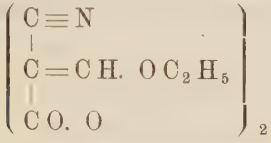
Aus der wässrigen Lösung des Ammonsalzes der Säure fällt Silbernitrat einen weissen Niederschlag aus in kleinen dünnen Nadeln. Derselbe färbt sich am Licht braun.

Analyse:

0,3215 gr hinterlassen 0,1395 gr Silber.

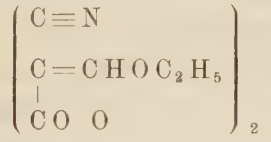
Berechnet:	Gefunden:
Ag. % 43,31	43,39

Aethoxymethylencyanessigsaures Kupfer.



Aus der concentrirten wässerigen Lösung des Ammonsalzes fällt concentrirte Kupfersulfatlösung ein in Nadeln krystallisirendes Kupfersalz aus.

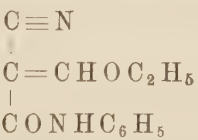
Aethoxymethylencyanessigsaures Quecksilber.



Aus der wässerigen Lösung des Ammonsalzes fällt Quecksilberchlorid schneeweisse Prismen aus.

Das Barymsalz der Säure ist in Wasser leicht löslich, denn beim Versetzen des Ammonsalzes mit Baryumchlorid fällt nichts aus.

Aethoxymethylencyanessigsäure-Anilid.



Man erhält das Anilid, wenn man den Aethoxymethylencyanessigester in wenig absolutem Alkohol löst und mit kleinem Ueberschuss von Anilin zwei Stunden lang auf dem Wasserbade mit Steigrohr erhitzt. Nach ungefähr 24 stündigem Stehen oder nach dem Abdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade, scheidet sich die Substanz in verfilzten, etwas grau gefärbten Nadeln aus. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol

erhält man die anfangs grau gefärbte Substanz weiss, die aus Alkohol in schneeweissen Nadeln oder Prismen krystallisirt Schmelzpunkt 113° C.

Analyse:

0,1233 gr gaben
0,3003 gr CO_2 und
0,0645 gr H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C % 66,66	66,41
H % 5,55	5,81

Stickstoffbestimmung:

0,1695 gr lieferten 18,7 ccm bei T. 10° C. und Bar. St. 762 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N % 12,92	13,24

Es wurde versucht auch das zweite alkoholische Aethoxyl des Esters durch den Anilin-Rest zu ersetzen, indem ein Molekül des Aethoxymethylencyanessigesters mit mehr als zwei Molekülen versetzt wurde und zuerst auf die Temperatur des Wasserbades, dann auf die des Siedepunktes des Anilins, endlich im Einschluss-Rohr auf höhere Temperatur erhitzt wurde. Trotz dieser mehrfach variirten Versuche resultirte dieselbe Verbindung, das obige Anilid. Man kommt ebenfalls zu demselben, wenn man die Aethoxymethylencyanessigsäure und Anilin auf dem Wasserbade erhitzt. Das Aethoxymethylencyanessigsaure Anilid ist leicht löslich in Säuren, Alkohol, Benzol.

Aethoxymethylencyanessigsäure-Phenylhydrazid.

$$\begin{array}{l} C \equiv N \\ | \\ C = CHOC_2H_5 \\ . \\ CO\,NHN\,HC_6H_5 \end{array}$$

Das Phenylhydrazid der Aethoxymethylencyanessigsäure erhält man aus dem obigen Ester, indem man diesen in wenig absolutem Alkohol gelöst, mit Phenylhydrazin versetzt und auf die Temperatur des Wasserbades während zwei bis drei Stunden lang erhitzt. Beim Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit dunkel. Nach Ablauf der oben angegebenen Zeit dampft man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, welche nach dem Abkühlen erstarrt zu einer tiefbraunrothen derben Krystallmasse, die zerkleinert und mit stark verdünnter Essigsäure verrieben wird, um das überschüssige Phenylhydrazin zu entfernen. Beim Verreiben mit Essigsäure fallen kleine Kryställchen aus, die abgesaugt mit Wasser einigemale nachgewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und in Alkohol mit Thierkohle einige Stunden lang gekocht werden Die filtrirte heisse Flüssigkeit scheidet nach dem Erkalten blättrige Krystalle aus, die noch schwach gefärbt sind. Die Substanz krystallisirt aus Alkohol in schön ausgebildeten Blättchen aus vom Schmelzpunkt 95—97° C.

Analyse:

0,1605 gr gaben:

0,3665 gr CO_2 und

0,0840 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C % 62,33	62,27
H % 5,62	5,81

Stickstoffbestimmung:

0,1540 gr lieferten 24,3 ccm bei T. 12° C. und Bar. St. 752 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N % 18,18	18,52

Es wurden bei dieser Verbindung die Versuche in analoger Weise wie beim Aethoxymethylencyanessigsäureanilid ausgeführt,

um das zweite Aethoxyl durch Phenylhydraid zu ersetzen, stets erhielt man jedoch die obige Verbindung.

Aethoxymethylencyanessigsäure-Amid.

$$C \equiv N$$
$$C = C H O C_2 H_5$$
$$C O . N H_2$$

Die Verbindung wird gewonnen einmal durch Zusatz von alkoholischem Ammoniak zu der ätherischen Lösung des Aethoxymethylencyanessigesters, hierbei scheiden sich nach kurzer Zeit grauweisse Nadeln ab, die einigemal mit Aether verrieben, analysenreines Produkt darstellen. Oder man löst den Ester in ganz wenig Alkohol, versetzt mit alkoholischem Ammoniak und erhitzt auf dem Wasserbade ein bis zwei Stunden lang. Nach dem Abdunsten des Alkohols fällt die Verbindung in kleinen Nadeln aus, die aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 136—138° C zeigt, der übereinstimmt mit dem der auf andere Weise dargestellten Verbindung.

Analyse:

0,1715 gr gaben:
0,3225 gr CO_2 und
0,0920 gr H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C % 51,42	51,27
H % 5,71	5,95

Stickstoffbestimmung:

0,1450 gr lieferten 24,8 ccm T. 12° C. und Bar. St 761 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N % 20,00	20,31

Das zweite Aethoxyl in diesem Amid durch NH_2 zu ersetzen, ist nicht gelungen, obgleich in die geschmolzene Masse des Esters bei verschieden hohen Temperaturen Ammoniakgas eingeleitet wurde. Bemerkenswerther Weise gelang die Darstellung der freien Aethoxymethylensäure aus dem in Benzol gelösten Amid durch Einleiten von Salpetrigesäuregas nicht.

Aethoxymethylencyanacetylharnstoff.

$$\begin{array}{l} C \equiv N \\ | \\ C = CH \,.\, O\,C_2H_5 \\ | \\ CONHCONH_2 \end{array}$$

Schmilzt man den Aethoxymethylencyanessigester mit Harnstoff bei 140° C., so findet bei dieser Temperatur keine Ammoniakentwickelung statt. Die Schmelze wird in heissem Wasser gelöst, nach dem Erkalten scheidet sich ein Körper von obiger Zusammensetzung in kleinen weissen Nadeln aus, die mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt den Schmelzpunkt 204 — 206° C. zeigen.

Stickstoffbestimmung:

0,1449 gr lieferten 28,8 ccm bei T. 17° C. und Bar. St. 762 mm

Berechnet:	Gefunden:
N % 22,95	23,13.

Benzylcyanid und Orthoameisenester.

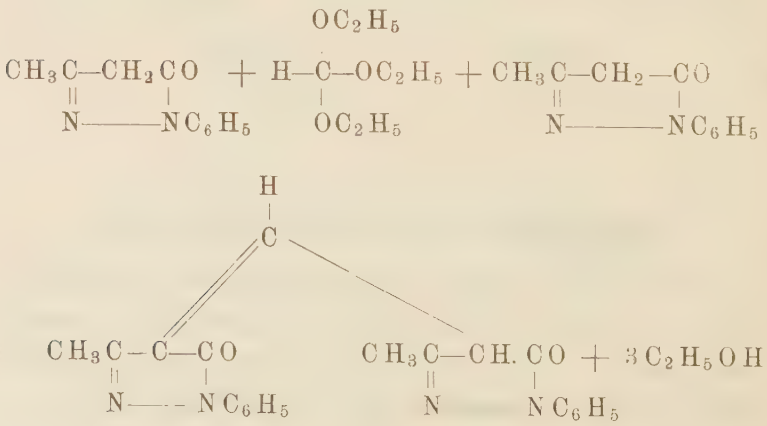
Da die Gewinnung des Aethoxymethylencyanessigesters glatt und mit ziemlich guter Ausbeute vor sich ging, so konnte man erwarten, dass Benzylcyanid ganz ähnlich sich verhalten würde, obgleich bei der Einwirkung von orthoameisensaurem-

aethyl auf Benzylcyanid die Versuchbedingungen, bei verschiedenen und ziemlich hohen Temperaturen mehrfach variirt wurden, blieb Benzylcyanid doch unverändert. Aehnliche negative Resultate wurden bei der Einwirkung von orthoameisensauremaethyl auf Diacetonitril und Benzoacetodinitril erzielt, deren Constitution erwarten liess, dass sie ähnlich dem Cyanessigester reagiren würden.

Pyrazolonderivate und Orthoameisenester.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass Pyrazolon und seine Abkömmlinge ähnlich reagirten wie Cyanessigester, so dass Aethoxymethylenderivate entstehen sollten, wurden die folgenden Versuche angestellt. Jedoch war der Verlauf der Reaktion ein ganz anderer: stets bildeten sich durch Condensation von zwei Molekülen Pyrazolon und ein Molekül Orthoameisenester resp. Ameisenester Methinderivate, so z. B. aus dem (1) Phenyl (3) Methyl (5) Pyrazolon gemäss folgender Gleichung:

Methin—bis- (1) Phenyl (3) Methyl (5) Pyrazolon.



Orthoameisenester und (1) Phenyl (3) Methyl (5) Pyrazolon.

Wird eine beliebige Menge von Methylphenylpyrazolon mit einem kleinen Ueberschuss von Orthoameisenester erhitzt, so findet zunächst Lösung und alsdann noch in heisser Lösung eine Ausscheidung des Condensationsproduktes in orangegelben Nadeln statt. Nach dem Erkalten und darauf folgendem Absaugen wird die Substanz mit Wasser ausgekocht, abfiltrirt, zuerst mit heissem Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen. Bei dieser Behandlung bekommt man ein fast reines Produkt. Die Substanz krystallisirt aus Benzol in orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 178° C. Phenylmethylpyrazolon und Orthoameisenester reagiren schon in der Kälte nach circa ein- oder zweistündigem Stehenlassen. Die Reaktion verlief nach oben angegebener Gleichung:

Analyse:

0,1550 gr gaben:
0,3995 gr CO_2 und
0,0750 gr H_2O

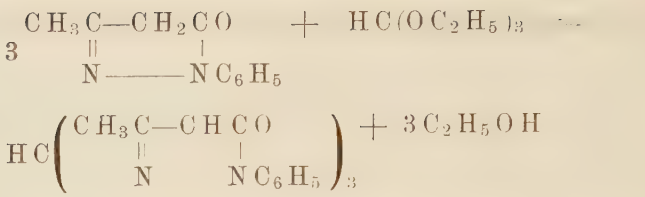
Berechnet:	Gefunden:
C % 70,39	70,22
H % 5,02	5,35

Stickstoffbestimmung:

0,1650 gr lieferten 22,8 ccm bei T. 18° C. und Bar. St. 758 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N % 15,64	15,91

Die Möglichkeit, dass drei Moleküle Phenylmethylpyrazolon mit einem Molekül Orthoameisenester condensirt werden, unter Bildung der Verbindung von Methin—tris—Phenylmethylpyrazolon

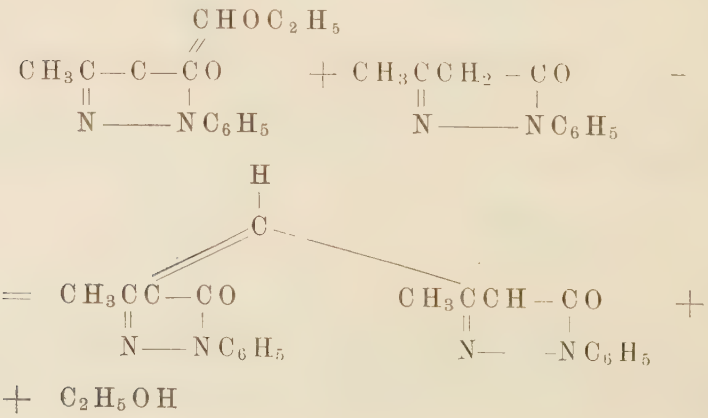


deren Zusammensetzung der von obiger Substanz nahe liegt.

Berechnet:

C_{31}	372	C%	69,92
H_{28}	28	H%	5,26
N_6	84	N%	15,78
O_3	48	. . . . .	

ist durch die Analyse analoger Pyrazolonderivaten ausgeschlossen. Die Molekulargewichtsbestimmung in Phenollösung lieferte sehr verschiedene Resultate, wohl deshalb, weil die Substanz früher auskrystallisirt als das Lösungsmittel. Die zunächst erwartete Aethoxymethylenverbindung ist schon durch die Analyse ausgeschlossen. Bei obiger Reaktion ist wohl die Aethoxymethylenverbindung intermediär entstanden und sogleich mit einem zweiten Molekül des Pyrazolons in die obige Verbindung übergegangen gemäss folgender Schema:



Das Methin—bis—Phenylmethylpyrazolon ist leicht löslich in Alkalien, Ammoniak, Eisessig, heissem Benzol, sehr schwer in Alkohol.

(1) Phenyl (3) Methyl (5) Pyrazolon und Ameisenester.

Phenylmethylpyrazolon condensirt sich auch mit Ameisenester, aber nicht so leicht und erst, wenn es bei höherer Temperatur im Einschluss-Rohr auf 150—160° C. während 5—6 Stunden lang erhitzt wird. Es entsteht die obige Verbindung, welche ganz genau denselben Schmelzpunkt zeigt, dieselbe Krystallform und nach der Analyse die gleiche Zusammensetzung besitzt:

Analyse:

0,1512 gr gaben:
0,3895 gr CO_2 und
0,0725 gr H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C % 70,39	70,24
H % 5,02	5,32

Stickstoffbestimmung:

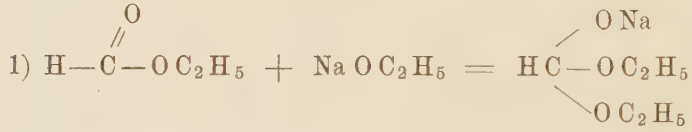
0,1340 gr lieferten 18,5 ccm bei T. 17° C. und Bar. St. 759 mm.

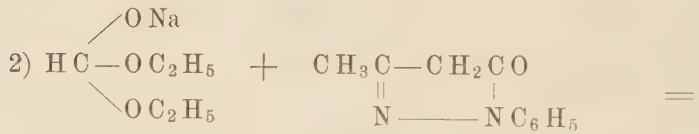
Berechnet:	Gefunden:
N % 15,64	16

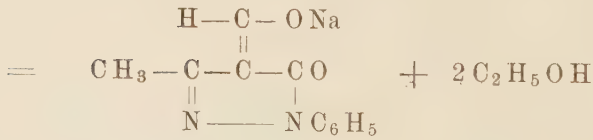
Phenylmethylpyrazolon und Natriumaethylat.

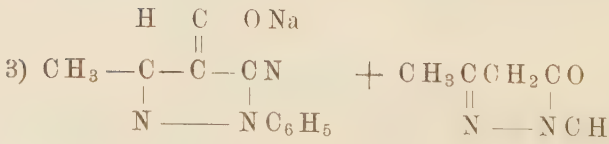
Zu demselben Körper, der aus Phenylmethylpyrazolon mit Orthoameisenester, resp. Ameisenester besteht, kommt man ebenfalls, indem gleiche Moleküle von Phenylmethylpyrazolon,

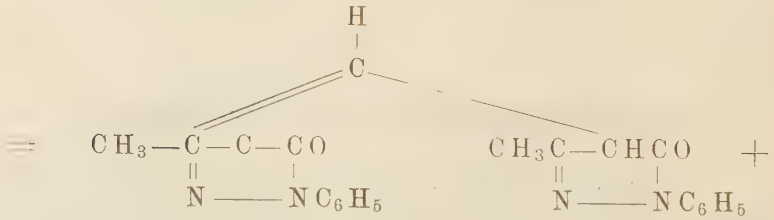
Ameisenester und Natriumaethylat in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade 2—3 Stunden lang erhitzt werden. Die Flüssigkeit färbt sich nach kurzem Erwärmen dunkel und beim Erkalten scheiden sich orangegelbe Nadeln aus. Die Umsetzung dürfte wohl nach folgendem Schema verlaufen:











Die Verbindung würde als identisch mit der nach den früher angegebenen Methoden gewonnenen erkannt, durch den ganz genau übereinstimmenden Schmelzpunkt, Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse und durch die Analyse sicher gestellt ist.

Stickstoffbestimmung:

0,1190 gr lieferten 16,3 ccm bei T. 17° C. und Bar. St. 762 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N% 15,64	15,93

Methin—bis— (1) Phenyl (3) Methyl (5) Pyrazolon ist in concentrirter Schwefelsäure unveränderlich löslich. In concentrirter Salzsäure, in der Kälte wie auch beim Kochen, findet keine Lösung statt. Beim Erhitzen aber mit concentrirter Salzsäure im Einschluss-Rohr auf 150 –160° C findet Lösung und Rückbildung von Phenylmethylpyrazolon und Ameisensäure statt, welche letztere unter den Reaktionsbedingungen in Kohlenoxyd und Wasser gespalten wird. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung bis zur Trockne, Lösen des Rückstandes in Wasser und nachfolgendem Neutralisiren mit Ammoniak scheidet sich Pyrazolon neben Chlorammonium aus. Eine weitergehende Zersetzung konnte nicht konstatirt werden, da weder Phenylhydrazin noch Anilin, noch Ammoniak sich nachweisen liessen.

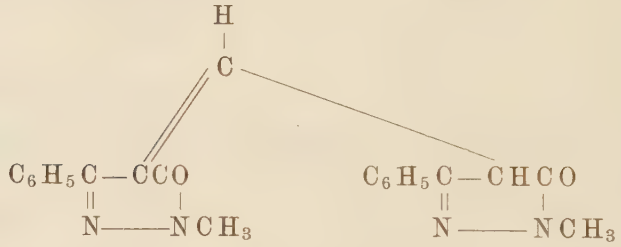
Das Methin—bis – (1) Phenyl (3) Methyl (5) Pyrazolon ist weder acetylirbar, noch zu benzoyliren. Die Versuche, die Acetyl- oder Benzoylgruppe einzuführen, wurden verschiedenartig ausgeführt.

Phenylmethylpyrazolon, Orthoameisenester und Essigsäureanhydrid wurden auf verschiedene Temperaturen längere Zeit erhitzt, ohne dass ein Wasserstoffatom ersetzt wurde. Auch

Benzoylchlorid konnte nicht zur Reaktion gebracht werden, weder beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen, noch nach Schotten Baumann in kalter alkalischer Lösung.

(1) Methyl (3) phenyl (5) pyrazolon und Orthoameisenester.

Methin—bis— (1) methyl (3) phenyl (5) Pyrazolon.



Isomethylphenylpyrazolon, aus Phenylpyrazolon mit Methylalkohol und Methyljodid nach der Angabe von v. Rothenburg*) dargestellt, reagirt mit Orthoameisenester ganz analog wie das (1) Phenyl (3) methyl (5) pyrazolon, indem beim Erhitzen Lösung und sogleich eine Ausscheidung des Produktes in orangegelben Nadeln stattfindet, die aus Benzol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 202° C. zeigen.

Stickstoffbestimmung:

0,0715 gr lieferten 10,1 ccm bei T. 24° C. und Bar. St. 756 mm.

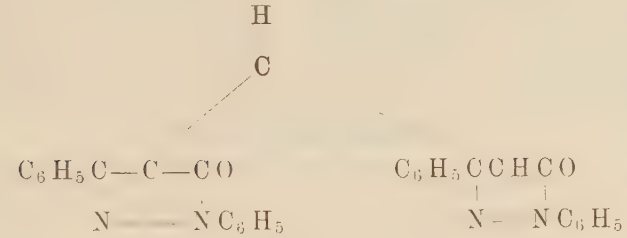
Berechnet:	Gefunden:
N % 15,64	15,75

Das Methin—bis—iso (1) methyl (3) phenyl (5) pyrazolon ist in denselben Lösungsmitteln löslich wie die obige Verbindung.

*) J. pr. Ch. 52. 23.

(1) (3) Diphenylpyrazolon und Orthoameisenester.

Methin—bis— (1) (3) - Diphenyl (5) pyrazolon.



Hier verläuft die Reaktion ganz analog wie oben. (1) (3) Diphenyl (5) pyrazolon, aus Benzoylessigester und Phenylhydrazin nach der Angabe von Knorr*) bereitet, reagirt mit Orthoameisenester resp. Ameisenester analog dem dem (1) Phenyl 3) methyl (5) pyrazolon, indem beim Erhitzen Lösung und baldige Ausscheidung der Substanz in orangegelben Nadeln erfolgt. Der Körper wird ebenso behandelt wie beim vorigen angegeben ist. Schmelzpunkt 244—246° C. (1) (3) Diphenylpyrazolon reagirt in der Kälte ebenfalls mit Orthoameisenester, aber etwas schwerer.

Analyse:

0,1080 gr gaben:

0,3050 gr CO_2 und

0,0455 gr H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C % 77,17	77,09
H % 4,56	4,68

Stickstoffbestimmung:

0,1677 gr lieferten 17,5 ccm bei T. 17° C. und Bar. St. 740 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N % 11,61	11,72

*) Ann. 238. 137.

(1) (3) Diphenyl (5) pyrazolon und Ameisenester.

(1) (3) Diphenyl (5) pyrazolon reagirt ebenfalls mit Ameisenester beim Erhitzen im Einschluss-Rohr auf 170° C. während einiger Stunden. Es entsteht die obige Substanz, was durch den übereinstimmenden Schmelzpunkt, Krystallform und Analyse bestätigt wurde.

Stickstoffbestimmung:

0,1385 gr lieferten 14,5 ccm bei T. 17° C. Bar. St. 740 mm.

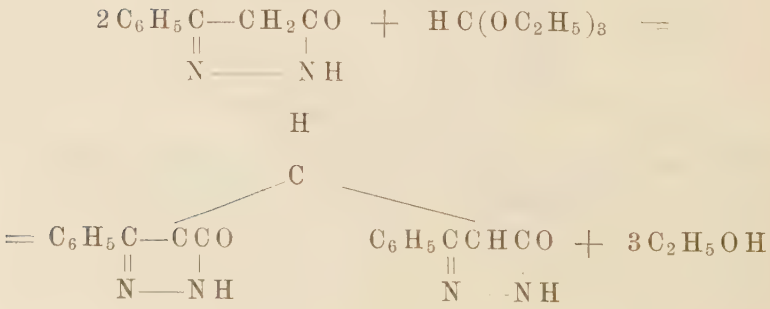
Berechnet:	Gefunden:
N % 11,61	11,82

(1) (3) Diphenyl (5) pyrazolon und Natriumaethylat.

Man gelangt ebenfalls zu der obigen Verbindung durch Einwirkung von Natriumäthylat auf (1)(3) Diphenyl (5) pyrazolon. Die Zersetzung des Methin-bis-(1)(3) diphenyls mit concentrirter Salzsäure ist die gleiche wie beim (1) Phenyl (3) methyl (5) pyrazolon. Das Methin-bis-(1)(3) diphenyl (5) pyrazolon löst sich in denselben Lösungsmitteln, welche beim Methin—bis—(1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolon angegeben sind.

(3) Phenyl (5) pyrazolon und Orthoameisenester.

Methin—bis (3) Phenyl (5) pyrazolon.



(3) Phenyl(5)pyrazolon aus Benzoylessigester und Hydrazinhydrat, nach der Angabe von v. Rothenburg*) dargestellt, wird mit einem Ueberschuss von Orthoameisenester längere Zeit erhitzt, da es schwerer in Lösung geht, als die obigen Pyrazolonderivate. Erst beim Abkühlen findet die Ausscheidung des Condensations-Produktes statt. Die Substanz krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in kleinen orangegelben Nadeln von Schmelzpunkt 298° C.

Analyse:

0,1090 gr gaben:

0,2758 gr CO_2 und

0,0445 gr H_2O

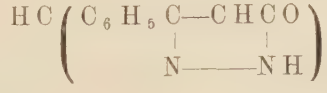
Berechnet:	Gefunden:
C % 69,09	69,00
H % 4,24	4,54

Stickstoffbestimmung:

0,0975 gr lieferten 14,8 ccm bei T. 20,5° C. und Bar. St. 755 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N % 16,96	17,24

Aus dieser Zusammensetzung, sowie aus der von den zwei Acetylderivaten erhellt, dass die Verbindung die oben angegebene Formel besitzt, denn ein Methin—tris—(3) Phenyl (5) pyrazolon:



hat folgende Zusammensetzung:

	Berechnet:		
C_{28}	336	C %	68,57
H_{22}	28	H %	4,48
N_6	84	N %	17,14
O_3	48	. . . . .	

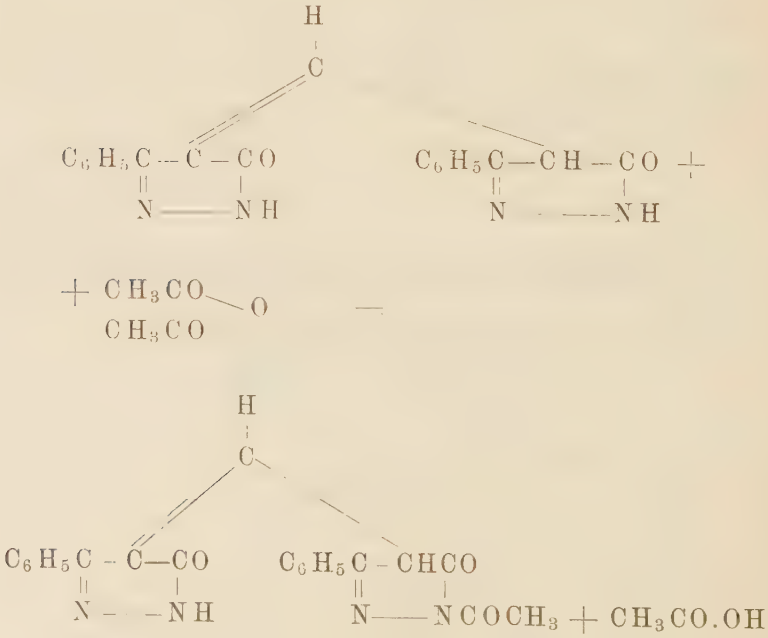
*) J. pr. Ch. 52. 28.

und deren Acetylderivate zeigen anderen Stickstoffgehalt, als die Acetylderivate des Methin — bis — (3) Phenyl (5) pyrazolons.

Methin — bis — (3) Phenyl (5) pyrazolon bildet mit Essigsäureanhydrid zwei Derivate: ein Monoacetyl- und ein Diacetylderivat.

Monoacetylderivat.

Das Monoacetyl des Methin — bis — (3) phenyl (5) pyrazolon bildet sich durch kurzes Erhitzen von Methin — bis — (3) phenyl (5) pyrazolon und Essigsäureanhydrid. Die zuerst entstandene Lösung scheidet nach dem Erkalten die Substanz in dunkelorangefarbenen Nadeln oder Prismen ab, die aus Benzol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 196° C. zeigen.



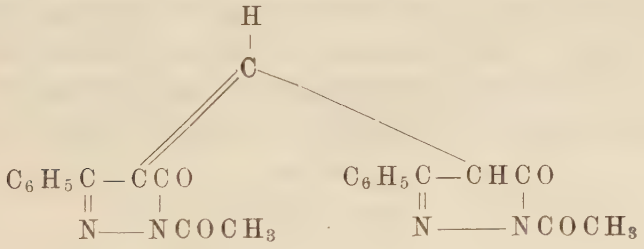
Stickstoffbestimmung:

0,1325 gr lieferten 17,8 ccm bei T. 19° C. und Bar. St. 758 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N % 15,08	15,38

Diacetylderivat.

Das Diacetylderivat des Methin—bis—(3)phenyl(5)pyrazolons erhält man durch 1—2 stündiges Erhitzen von Methin—bis—(3)phenyl(5)pyrazolon und Essigsäureanhydrid. Hier erfolgt beim Erkalten keine Ausscheidung, sondern durch Zusatz von Aether zu der kalten Lösung, worauf sich hellgelbe Nadeln ausscheiden, die aus Benzol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 210—212° C. zeigen.



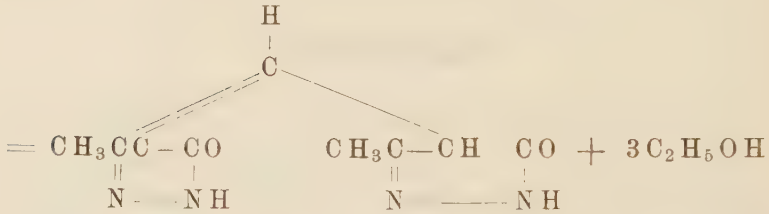
Stickstoffbestimmung:

0,1645 gr lieferten 19,8 ccm bei T. 18° C. Bar. St. 756 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N % 13,52	13,80

(3) Methyl (5) pyrazolon und Orthoameisenester.

Methin-bis-(3)methyl(5)pyrazolon.



Methylpyrazolon aus Acetessigester und Hydrazinhydrat, nach der Angabe von Curtius*) dargestellt, reagirt in derselben Weise wie das obige, mit Orthoameisenester, aber es tritt hier noch schwieriger Lösung des Pyrazolons ein, man bedarf daher eines Ueberschusses von Orthoameisenester und muss längere Zeit erhitzen. Nach vollständiger Abkühlung der Lösung scheidet sich die Substanz in orangegelben Nadelaggregaten aus, die aus Eisessig umkrystallisirt bei 304° C unter Zersetzung schmelzen.

Analyse:

0,1983 gr gaben:
0,3812 gr. CO_2 und
0,0922 gr H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C % 52,42	52,42
H % 4,85	5,16

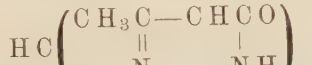
Stickstoffbestimmung:

0,1575 gr lieferten 38,6 ccm bei T. 23° C. und Bar. St. 747 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N % 27,18	27,39

*) J. pr. Ch.

Aus dieser Zusammensetzung geht noch deutlicher hervor, dass die Verbindung die oben angegebene Formel besitzt, denn ein Methin tris—$_{(3)}$methyl$_{(5)}$pyrazolon:



hat folgende Zusammensetzung:

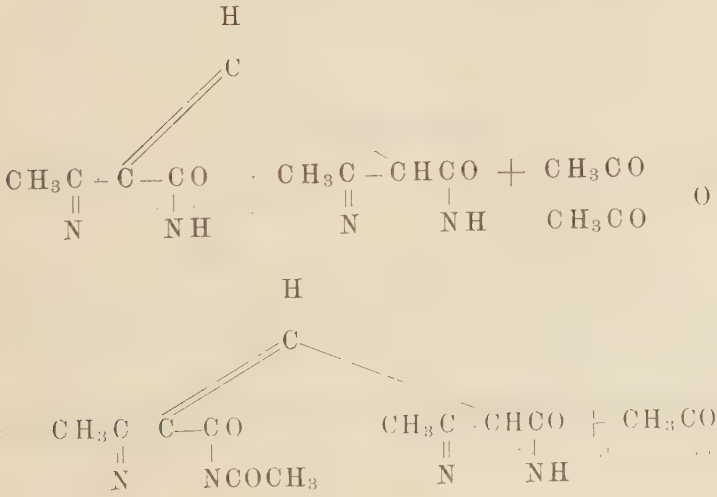
Berechnet:

C_{13}	156	C%	51,31
H_{16}	16	H%	5,26
N_6	84	N%	27,63
O_3	48	. . . . .	

Methin—bis—$_{(3)}$methyl$_{(5)}$pyrazolon ist leicht löslich in Alkalien, Ammoniak, Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzol.

Das Methin – bis—$_{(3)}$methyl$_{(5)}$pyrazolon bildet ganz analog dem obigen Pyrazolon zwei Acetylderivate.

Monoacetyl des Methin—bis—$_{(3)}$methyl$_{(5)}$pyrazolons.



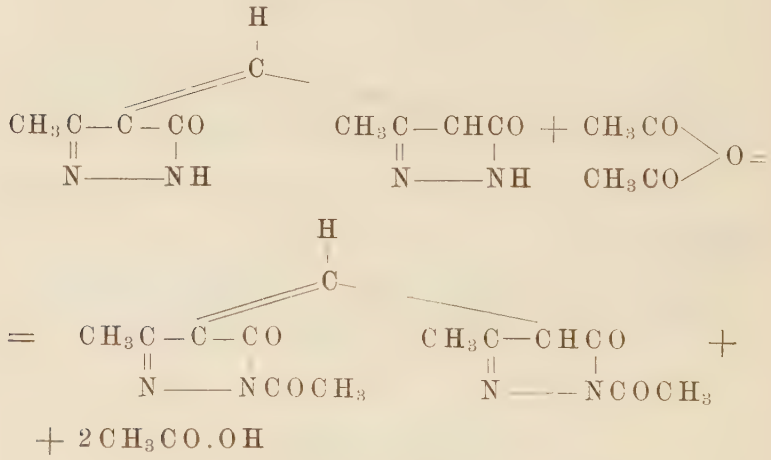
Das Monoacetylderivat bildet sich durch kurzes Erhitzen von Methin—bis—$_{(3)}$methyl$_{(5)}$pyrazolon und Essigsäureanhydrid, ganz analog dem Derivat des obigen Pyrazolons. Schmelzpunkt 230 ° C.

Stickstoffbestimmung:

0,1408 gr lieferten 28,8 ccm bei T. 23° C. und Bar. St. 754 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N % 22,58	22,82

Diacetyl des Methin-bis—$_{(3)}$methyl$_{(5)}$pyrazolon.



Stickstoffbestimmung:

0,1595 gr lieferten 26,9 ccm bei T. 17° C. und Bar. St. 762 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N % 19,31	19,62

Das Diacetylderivat entsteht ganz analog dem Diacetylderivat des Methin—bis —$_{(3)}$phenyl$_{(5)}$pyrazolon und zeigt den Schmelzpunkt 252 ° C.

Die beiden Acetylderivate lösen sich in denselben Lösungsmitteln wie die obigen.

Schluss.

Am Schlusse obiger Versuche sei nochmals auf die Verschiedenheit im Verhalten des Cyanessigesters einerseits, der Pyrazolonderivate andererseits gegen Orthoameisenester resp. Ameisenester hingewiesen. Beim ersteren bleibt die Reaktion stehen mit der Bildung des beständigen Aethoxymethylencyanessigesters, während sämmtliche Pyrazolonderivate in Methin-bis-Pyrazolon übergeführt werden. Das wohl zuerst entstehende Aethoxymethylenpyrazolon condensirt sich mit einem zweiten Molekül des Pyrazolons zu der Methinverbindung, so z. B.:

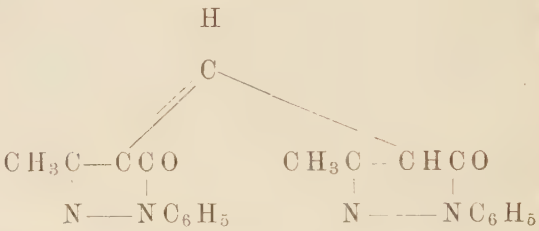
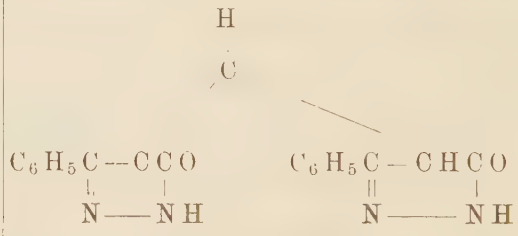
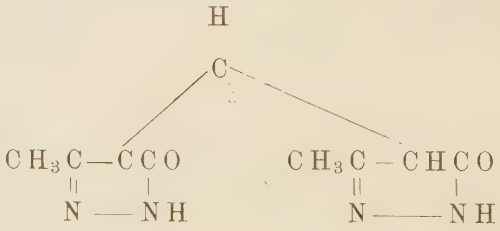
1) $CH_3C(=N-NC_6H_5)-CH_2CO + HC(OC_2H_5)_3 =$

$= CH_3C(=N-NC_6H_5)-C(=CHOC_2H_5)-CO + 2C_2H_5OH$

2) $CH_3C(=N-NC_6H_5)-C(=CHOC_2H_5)-CO + CH_3C(=N-NC_6H_5)CH_2CO$

$= CH_3C(=N-NC_6H_5)-C(=CH-C)-CO + CH_3C(=N-NC_6H_5)CHCO + C_2H_5OH$

Die Schmelzpunkte der einander äusserlich ähnlich Methin—bis—Pyrazolone mögen zum Schlusse übersichtlich zusammengestellt und zugleich sei bemerkt, dass mit der Abnahme der Molekulargewichte der Pyrazolone die Löslichkeit derselben in Orthoameisenester sich vermindert, während die Schmelzpunkte, wie die Tabelle zeigt, zunehmen:

		Schmelzpunkt
Methin—bis—(1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolon		178.
Methin—bis—(3) phenyl (5) pyrazolon		298.
Methin—bis (3) methyl (5) pyrazolon		304.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Königl. Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt.